BESTIMMUNG VON KOMPLEXGLEICHGEWICHTEN AUS KINETISCHEN MESSUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
GEROLD KÖHLER
aus Volkmarshausen

Göttingen 1965

BESTIMMUNG VON KOMPLEXGLEICHGEWICHTEN AUS KINETISCHEN MESSUNGEN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von
Gerold KÖHLER
aus Volkmarshausen

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

D 7

Referent: Prof. Dr. H. STREHLOW
Korreferent: Prof. Dr. W. Jost

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1965

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. STREHLOW und Herrn Dr. H. WENDT, denen ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen danke, im Max-Planck-Institut für physikalische Chemie in der Zeit von November 1962 bis zum August 1965 angefertigt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0055

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Beschreibung der Methoden	6
A. K_i-Bestimmung mit Hilfe der Ultraschallmethode	6
B. K_i-Bestimmung aus τ-Messungen	7
C. K_i-Bestimmung aus den Konzentrationsänderungen bei der sukzessiven Bildung des inner- und outer-sphere-Komplexes	10
1) Zusammenhang zwischen den Größen $(\Delta\alpha)_1/\alpha$, bzw. $(\Delta\alpha)_2/\alpha$ und den gesuchten Gleichgewichtskonstanten K_i bzw. K_o	12
2) K_i-Bestimmung aus der Voramplitude	14
3) K_i-Bestimmung aus dem Verhältnis der Konzentrationsänderungen	15
4) Amplitudenverhältnis beim Typ AB_3	16
5) Die Bestimmung der Hydratationskonstanten des Ninhydrin	17
II. Bestimmung der Korrekturterme	20
A. Berechnung der Korrekturterme mit der ONSAGER-gleichung	20
B. Experimentelle Bestimmung der Korrekturterme	25
III. Ergebnisse	32
A. K_i-Bestimmung beim $VOSO_4$	32
B. K_i-Bestimmung beim $BeSO_4$	33
C. K_i-Bestimmung beim $FeCl_3$	35
D. K_{H_2}-Bestimmung beim Ninhydrin	35
E. Fehlerdiskussion	36
F. Anwendungsbereich der K_i-Bestimmung aus dem Verhältnis der Konzentrationsänderungen und aus τ-Messungen	36
IV. Apparativer Aufbau	38

V. Anhang 41

Bestimmung des Dissoziationsgrades α des $VOSO_4$ aus Leitfähigkeitsmessungen 41

Zusammenfassung 48

Literatur 52

Einleitung

Die Untersuchung der klassischen Reaktionskinetik erfolgt im allgemeinen, indem man die Reaktionspartner mischt und die Einstellung ins neue Gleichgewicht beobachtet (potentiometrisch, konduktometrisch, photometrisch u.ä.). Reaktionszeiten bis herunter zu einigen Sekunden lassen sich so noch gut ermitteln. Mit Hilfe des von HARTRIDGE und ROUGHTON[1] entwickelten Strömungsrohres können noch Reaktionen untersucht werden, die im Millisekundenbereich ablaufen. Viele Reaktionen in Lösungen, wie die meisten Ionenreaktionen, sind jedoch für klassische Verfahren zu schnell. Eine Reihe neuerer Methoden, wie die elektrochemischen Methoden[2] (1 bis 10^{-6} sec), die Elektronen-Spin-Resonanz- und Kern-Resonanz-Methode[2] (1 bis 10^{-9} sec), die Blitzlicht-Photolyse-Methode[3] (1 bis 10^{-6} sec) und die Relaxationsmethoden[4] (10 bis 10^{-8} sec), ermöglichen nun eine Untersuchung dieser schnellen chemischen Reaktionen.

Über die kinetischen Informationen hinaus dieser in kurzen Zeiten ablaufenden Reaktionen ergaben sich auch neue Erkenntnisse über die Gleichgewichtsverhältnisse in wäßrigen Elektrolytlösungen. Nach EIGEN und TAMM[5] folgt aus Ultraschallmessungen, daß die Bildung von Komplexen, speziell von Kation-anion-Komplexen, in mindestens zwei definierten Stufen abläuft. Die Bildung der Komplexe erfolgt im allgemeinen nach folgendem Reaktionsschema:

$$A^{n+} + B^{m-} \rightleftarrows AH_2OB^{(n-m)+} \rightleftarrows AB^{(n-m)+} \qquad (1)$$

Im ersten Schritt wird mit fast diffusionsbedingter Geschwindigkeit der Ligand partiell dehydratisiert und in die zweite Hydratationssphäre des Kations eingelagert. In diesem sogenannten outer-sphere-Komplex bleibt die innere Hydratationssphäre des Kations, in der die Wassermoleküle durch Coulombwechselwirkung und zum Teil durch chemische Bindung verhältnismäßig fest gebunden sind, unangetastet.

Im zweiten Schritt, der gegenüber dem ersten wesentlich höhere Aktivierungsenergien erfordert, wird ein Wassermolekül der inneren Hydratationssphäre des Kations gegen den Komplexbildner ausgetauscht. Die Bildung dieses inner-sphere-Komplexes verläuft daher immer wesentlich langsamer als die Bildung des outer-sphere-Komplexes.

Während die Bildung des outer-sphere-Komplexes nahezu unabhängig von der Art des Kations und Anions je nach der Konzentration von Kation und Ligand im Mikro- bzw. Millimikrosekundenbereich abläuft, hängt die Bildungsgeschwindigkeit des inner-sphere-Komplexes vor allem von der Art des Kations ab und kann in Lösungen, die etwa m/10 an Kation und Ligand sind, im Zehntel-sekunden- bis Zehntel-mikrosekunden-bereich verlaufen.

Die Bestimmung der Bildungskonstanten für die Bildung des inner- und outer-sphere-Komplexes, die also die Gleichgewichtsverhältnisse der Elektrolytlösung beschreiben, ist nun nach klassischen Methoden meist nicht möglich, da beide Komplexe gewöhnlich zu schnell entstehen und sich ineinander umwandeln.

Nur im Fall des Cr^{3+}-Sulfates[6], dessen inner-sphere-Kom-

plex sich extrem langsam bildet, gelang bisher die Bestimmung der Einzelkonstanten mit klassischen Methoden. Meistens muß man sich jedoch bei der Verwendung klassischer Methoden auf die Ermittlung der sogenannten Summenkonstanten beschränken.

$$K_\Sigma = \frac{[AH_2OB] + [AB]}{[A][B]}$$

Zwischen dieser Summenkonstanten einerseits und der Bildungskonstante für den outer-sphere-Komplex K_o und der Gleichgewichtskonstante für die Bildung des inner-sphere-Komplex K_i andererseits besteht folgender Zusammenhang:

$$K_o = \frac{[AH_2OB]}{[A]\cdot[B]}; \quad K_i = \frac{[AB]}{[AH_2OB]}$$

$$K_\Sigma = K_o(1 + K_i)$$

Da K_o und K_i in der Regel der Bestimmung mit klassischen Methoden aus kinetischen Gründen nicht zugänglich sind, wollen wir sie als "verborgene Konstante" bezeichnen.

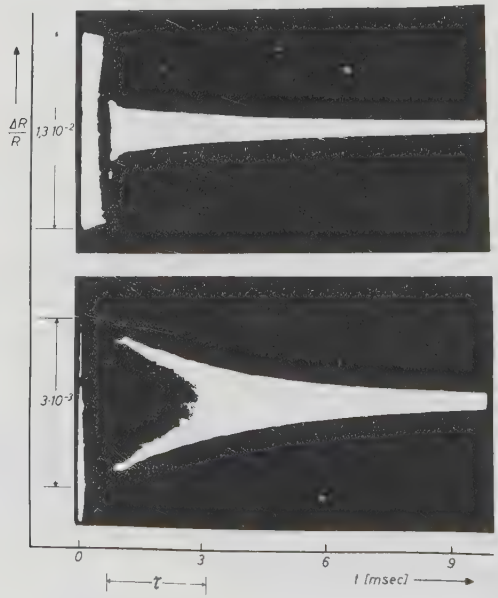
Die Relaxationsmethoden ermöglichen es, die "verborgenen" chemischen Gleichgewichte zeitlich zu trennen, und erlauben es daher, auch die "verborgenen Gleichgewichtskonstanten" zu bestimmen oder wenigstens abzuschätzen.

Die Relaxationsmethoden beruhen dabei auf folgendem Prinzip: Durch schnelles Ändern eines äußeren Parameters, der Temperatur, des Druckes oder der elektrischen Feldstärke wird das Gleichgewicht einer Reaktion gestört. Diese Gleichgewichtsstörung wird entweder durch eine sprungartige oder durch periodische Ände-

rung des äußeren Parameters erzeugt, bei den Sprungverfahren wird die Neueinstellung des Gleichgewichtes konduktometrisch oder spektrophotometrisch verfolgt.

Beim Drucksprungverfahren ergibt sich nach Druckentspannung folgende relative Widerstandsänderung, die mit einer WHEASTONE-Brücke gemessen wird:

Abb. 1



Relative Widerstandsänderung bei einer 0,1 m $BeSO_4$-Lösung

Bislang wurden allein aus der Relaxationszeit τ die Geschwindigkeitskonstanten k_{32} und k_{23} und die Gleichgewichtskonstan-

te K_i bestimmt. In dieser Arbeit wird nun versucht, aus den maximalen relativen Widerstandsänderungen $(\Delta R)_{1/R}$ und $(\Delta R)_{2/R}$ Information über die Gleichgewichte zu gewinnen.

Zur Bestimmung der "verborgenen Konstanten" K_i und K_o ergeben sich folgende Wege, dabei ist die in c) angegebene Methode Gegenstand dieser Arbeit.

a) Durch Auswertung der den verschiedenen Relaxationsprozessen zugeordneten maximalen Absorptionskoeffizienten, wie sie mit der Ultraschallmethode gewonnen werden.

b) Aus dem Zusammenhang zwischen der Relaxationszeit und der Konzentration.

c) Aus den verschieden großen Konzentrationsänderungen, die sich bei Anwendung eines Relaxationsverfahrens durch die sukzessive Einstellung der verschieden schnell verlaufenden Vorgänge α) Bildung des outer-sphere-Komplexes und ß) Bildung des inner-sphere-Komplexes ergeben.

I. Beschreibung der Methoden

A. K_i-Bestimmung mit Hilfe der Ultraschallmethode[5)]

Die Druckamplitude der ebenen Schallwelle nimmt in einer Flüssigkeit mit der Entfernung x nach dem Gesetz

$$p_x = p_o e^{-\frac{\mu x}{2\lambda}}$$

ab.

Die Absorption pro Wellenlänge μ hängt ab von der Relaxationszwit τ und der Kreisfrequenz ω sowie den gesuchten Größen K_i und dem partiellen Reaktionsvolumen ΔV.

Die Absorption pro Wellenlänge kann z.B. optisch ermittelt werden. Die durch periodische Schallwellen erzeugten Dichtemaxima und -minima bilden für einen Lichtstrahl, der die Schallwelle senkrecht durchsetzt, ein Beugungsgitter. Da die Schallintensität der gemessenen Lichtintensität des ersten Beugungsmaximums direkt proportional ist, erhält man bei logarithmischer Auftragung der Lichtintensität gegen die Entfernung x aus der Steigung der Geraden direkt die Absorption pro Wellenlänge μ

μ hängt nun im Falle eines zweistufigen Reaktionssystems (z.B. $BeSO_4$), wie folgt, von den übrigen Größen ab

$$\mu = \frac{\pi}{\kappa_o}\left[\kappa_1 \frac{\omega\tau_1}{1+\omega^2\tau_1^2} + \kappa_2 \frac{\omega\tau_2}{1+\omega^2\tau_2^2}\right]$$

Die Lage der Absorption-Maxima in Abhängigkeit von der Frequenz

ergibt τ_1 und τ_2, $\varkappa_o$ ist die Kompressibilität des Wassers, $\varkappa_1$ und $\varkappa_2$ sind die durch die chemische Reaktion bedingten Kompressibilitäten.

$$\varkappa_1 = \frac{c\Gamma_1^*(\Delta V_1)^2}{RT}$$

$$\varkappa_2 = \frac{c\Gamma_2^*(\Delta V_2)^2}{RT}$$

R = Gaskonstante

ΔV_1 und ΔV_2 sind die zu der Reaktion gehörenden partiellen Reaktionsvolumina, Γ_1^* und Γ_2^* Funktionen von K_i und vom Dissoziationsgrad α. K_i, ΔV_1 und ΔV_2 werden nun so gewählt, daß die berechnete Kurve $\mu(\omega)$ mit den gemessenen Werten übereinstimmt.

Die Genauigkeit der Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Elektrolytlösungen wird von den Autoren mit $\pm$ 50 %, die Genauigkeit der ΔV-Werte mit $\pm$ 20 % angegeben.

B. K_i-Bestimmung aus τ-Messungen[7)8)]

Das Prinzip der Bestimmung der Bildungskonstanten des inner-sphere-Komplexes K_i aus Relaxationszeitmessungen sei am Beispiel der Reaktion (1) erläutert:

$$A^{n+} + B^{n-} \rightleftharpoons AH_2OB \rightleftharpoons AB \qquad (1a)$$

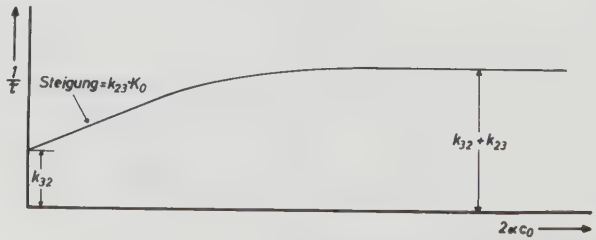
Die Gleichung für $1/\tau$ in Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration des symmetrischen Salzes AB, dem Dissoziationsgrad α und der Gleichgewichtskonstanten für die Bildung des inner-sphere-Komplexes erhält man, indem man die Reaktionsgleichung für die

Bildung des AB-Komplexes aufstellt. Unter Berücksichtigung der Massenbilanzgleichungen für A und B und des schnell eingestellten Gleichgewichts des outer-sphere-Komplexes erhält man für den langsamen Schritt:

$$\frac{1}{\tau} = k_{32}\left(1 + K_i \frac{K_o \cdot 2\alpha c_o}{1 + K_o \cdot 2\alpha c_o}\right) \qquad (2)$$

Diese Gleichung läßt sich am günstigsten durch Auftragen von $1/\tau$ gegen $2\alpha c_o$ auswerten. Abbildung 2 gibt schematisch den Verlauf von $1/\tau$ in Abhängigkeit von $2\alpha c_o$ wieder.

Abb. 2



Die reziproke Relaxationszeit $1/\tau$ in Abhängigkeit von der Konzentration $2\alpha c_o$

Bei kleinen Konzentrationen ($K_o \cdot 2\alpha c_o \ll 1$) ist der Zusammenhang zwischen $1/\tau$ und $2\alpha c_o$ linear, und man erhält aus Steigung und Ordinatenabschnitt k_{32} und k_{23} K_o. Bei hohen Konzentrationen wird $1/\tau = k_{32} + k_{32}K_i = k_{32} + k_{23}$ = konstant, da $K_o \cdot 2\alpha c_o$ groß gegen 1 ist.

Man hat somit drei Bestimmungsgrößen für drei Unbekannte und kann k_{32}, k_{23} und K_o bestimmen. Aus k_{23} und k_{32} ergibt sich

dann unmittelbar K_i. Häufig läßt sich aus meßtechnischen Gründen der gesamte Kurvenverlauf nicht ermitteln, weshalb eine Bestimmung auf diese Weise nicht immer gelingt.

Eine K_i-Berechnung aus 2 Meßpunkten kann jedoch auf Grund der obigen Gleichung (2) durchgeführt werden. Da nämlich das Verhältnis zweier τ-Werte für zwei bestimmte Konzentrationen c_1 und c_2 bei bekanntem K_Σ allein durch K_i bestimmt wird, läßt sich umgekehrt K_i aus diesem τ-Verhältnis iterativ berechnen. Am zweckmäßigsten trägt man

$$\left(\frac{\tau(c_1)}{\tau(c_2)}\right)_{ber.}$$

graphisch in Abhängigkeit von K_i auf. Dann gibt es nur ein Wertepaar, das dem experimentell gefundenen Verhältnis

$$\left(\frac{\tau(c_1)}{\tau(c_2)}\right)_{exp.}$$

entspricht. Dieses K_i ist das gesuchte. Die mit dieser Methode erfolgte K_i-Bestimmung ist um so genauer, je stärker τ mit der Konzentration variiert.

Bei einer Reihe von Komplexsystemen, bei denen K_i von der Größenordnung 0,1 ist, ergibt sich eine sehr schwache Konzentrationsabhängigkeit für τ (z.B. alle Erdalkalisulfate sowie Aluminiumsulfat).

K_i läßt sich in diesen Fällen genauer aus den verschiedenen Konzentrationsänderungen bestimmen, die sich bei der sehr schnell verlaufenden Einstellung des outer-sphere-Komplexgleichgewichts einerseits und der dann folgenden Einstellung des in-

ner-sphere-Komplexgleichgewichts andrerseits ergeben.

C. K_i-Bestimmung aus den Konzentrationsänderungen bei der sukzessiven Bildung des inner- und outer-sphere-Komplexes

Abbildung 3 gibt den zeitlichen Verlauf der relativen elektrischen Widerstandsänderung $\Delta R/R$ einer Drucksprungzelle vor und nach dem Drucksprung wieder.

Abb. 3

Die relative Widerstandsänderung $\frac{\Delta R}{R}$ in Abhängigkeit von der Zeit t

Unter Normaldruck ist die WHEATSTONEbrücke, in der sich die Zelle befindet, abgeglichen. Das bedeutet im Gleichgewichtszustand $\Delta R/R = 0$. Nun wird der Druck über der Zelle auf 50 atm erhöht, dabei wird eine relative Widerstandsänderung

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{max} = \frac{(\Delta R)_1}{R} + \frac{(\Delta R)_2}{R}$$

erreicht. Zur Zeit $t = t_o$ wird der Druck über der Zelle momentan auf Normaldruck gesetzt. Damit verbunden ist eine relative Widerstandsänderung $\frac{(\Delta R)_1}{R}$, die zwei Ursachen hat:

Erstens ändern sich mit dem Drucksprung einige rein physikalische Größen, die den Widerstand der Zelle bedingen, z.B. das Volumen des Lösungsmittels und damit die Konzentration der gelösten Salze, die Viskosität des Lösungsmittels und damit die Beweglichkeit und die Leitfähigkeitskoeffizienten der in der Lösung befindlichen Ionen u.ä.

Zweitens ändert sich der Dissoziationsgrad des gelösten Salzes entsprechend einer Veränderung der druckabhängigen Gleichgewichtskonstanten K_o, die dem sehr schnell eingestellten Gleichgewicht der outer-sphere-Komplexbildung zugeordnet ist.

Entsprechend ergibt sich aus

$$R = \frac{1}{q} \cdot \frac{v}{m_o \cdot \alpha \cdot f_\lambda \cdot \Lambda_o}$$

mit $\frac{1}{q}$ = Zellkonstante, m_o = Anzahl der Mole im Volumen v, α = Dissoziationsgrad, f_λ = Leitfähigkeitskoeffizient, Λ_o = Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

$$-\frac{(\Delta R)_1}{R} = \left\{-\frac{\Delta v}{v} + \left(\frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda}\right)_\alpha + \frac{\Delta \Lambda_o}{\Lambda_o}\right\} + \left\{\frac{(\Delta\alpha)_1}{\alpha}\left(1 + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \alpha} \cdot \frac{\alpha}{f_\lambda}\right)\right\} \qquad (3)$$

In Gleichung (3) werden in der ersten Klammer alle rein physikalisch bedingten Anteile und in der zweiten alle durch die chemische Reaktion bedingten Anteile der relativen Leitfähigkeitsänderung zusammengefaßt.

Nach diesem schnellen Abfall $\frac{(\Delta R)_1}{R}$, der praktisch unverzögert dem Drucksprung zur Zeit $t = t_o$ folgt, beobachtet man eine Abnahme des Widerstandes nach einem exponentiellen Zeitgesetz

$$\frac{(\Delta R)_2}{R}(t) = \frac{(\Delta R)_2}{R}(t = t_o)\ \exp - (t - t_o)/\tau_c \qquad (4)$$

Diese langsam verlaufende Widerstandsänderung ist zurückzuführen auf die mit der Relaxationszeit τ_c erfolgende Einstellung des inner-sphere-Komplexgleichgewichts und einer entsprechenden Änderung des Dissoziationsgrades α.

Mithin ergibt sich für den Gesamtbetrag dieser relativen Widerstandsänderung analog Gleichung (3) mit Δv, $\Delta\Lambda_o$, $(\Delta f_\lambda)_2$ gleich Null

$$-\left[\frac{(\Delta R)_2}{R}\right]_{t = t_o} = \frac{(\Delta\alpha)_2}{\alpha}\left(1 + \frac{\partial f_\lambda}{\partial\alpha} \cdot \frac{\alpha}{f_\lambda}\right) \qquad (5)$$

Die Größe $\frac{(\Delta R)_1}{R}$ wird im weiteren als "Voramplitude", $\frac{(\Delta R)_2}{R}$ als "Hauptamplitude" bezeichnet.

Aus $\frac{(\Delta\alpha)_1}{\alpha}$ und $\frac{(\Delta\alpha)_2}{\alpha}$ läßt sich die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des inner-sphere-Komplexes K_i berechnen. Dabei erfolgt die Bestimmung von $\frac{(\Delta\alpha)_1}{\alpha}$ und $\frac{(\Delta\alpha)_2}{\alpha}$ aus den Meßgrößen $\frac{(\Delta R)_1}{R}$ und $\frac{(\Delta R)_2}{R}$ und den Korrekturtermen $\frac{\Delta v}{v}$, $\left(\frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda}\right)_\alpha$, $\frac{\Delta\Lambda_o}{\Lambda_o}$ und $\left(1 + \frac{\partial f_\lambda}{\partial\alpha} \cdot \frac{\alpha}{f_\lambda}\right)$.

Die Ermittlung der Korrekturterme wird in einem späteren Kapitel beschrieben.

1) Zusammenhang zwischen den Größen $(\Delta\alpha)_1/\alpha$ bzw. $(\Delta\alpha)_2/\alpha$ und den gesuchten Gleichgewichtskonstanten K_i bzw. K_o

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_i aus $\frac{(\Delta\alpha)_1}{\alpha}$ und $\frac{(\Delta\alpha)_2}{\alpha}$ geht man vom Reaktionsschema der Gleichung (1a) (sym-

metrischer Elektrolyt $m^+ = n^-$) aus.

$$A^{n+} + B^{n-} \rightleftharpoons AH_2OB \rightleftharpoons AB \qquad (1a)$$

Im folgenden schreiben wir für die Konzentration des outer-sphere-Komplexes c_o und für die Konzentration des inner-sphere-Komplexes c_i. Da beim schnellen Schritt praktisch noch keine Bildung des inner-sphere-Komplexes erfolgt ist, gilt beim schnellen Schritt $\Delta c_i = 0$. Beim langsamen Schritt ist die Gleichgewichtskonstante für die Bildung des outer-sphere-Komplexes K_o eingestellt, d.h. beim langsamen Schritt gilt $\Delta K_o = 0$.

Beide Bedingungen werden bei der Aufstellung des jetzt folgenden Gleichgewichtssystems benutzt.

Aus der Massenerhaltung erhält man Gleichung (6) und (7) (Index 1 bezieht sich auf Konzentrationsänderungen beim schnellen Schritt, Index 2 bezieht sich auf den langsamen Schritt).

$$(\Delta c_A)_1 + (\Delta c_o)_1 = 0 \qquad (6)$$

$$(\Delta c_A)_2 + (\Delta c_o)_2 + (\Delta c_i) = 0 \qquad (7)$$

Beim langsamen Schritt ist

$$K_o = \frac{(c_o)_2}{(c_A)_2 (c_A)_2}$$

eingestellt, das bedeutet für die Konzentrationsänderungen beim langsamen Schritt:

$$2 K_o \cdot (\Delta c_A)_2 \cdot c_A = (\Delta c_o)_2 \qquad (8)$$

Für die Änderungen der Gleichgewichtskonstanten ΔK_i und ΔK_o gilt

(Differenzieren der Gleichgewichtskonstanten nach den Konzentrationen):

$$c_o \cdot \Delta K_i + K_i(\Delta c_o)_1 + K_i(\Delta c_o)_2 = (\Delta c_i)_2 \qquad (9)$$

$$2\, c_A\left[(\Delta c_A)_1 + (\Delta c_A)_2\right]K_o + c_A^2 \cdot \Delta K_o = (\Delta c_o)_1 + (\Delta c_o)_2 \qquad (10)$$

Die Auflösung des Gleichungssystems ergibt für die Voramplitude

$$\frac{(\Delta c_A)_1}{c_A} = -\frac{\Delta K_o \cdot c_A}{1 + 2\, c_A \cdot K_o} \qquad (11)$$

Für die Hauptamplitude $\frac{(\Delta c_A)_2}{c_A}$ erhält man

$$\frac{(\Delta c_A)_2}{c_A} = -\frac{K_i \cdot c_A \cdot \Delta K_o + \Delta K_i \cdot K_o \cdot c_A(1 + 2\, c_A \cdot K_o)}{\{2\, K_o c_A(1 + K_i) + 1\}\{1 + 2\, c_A K_o\}} \qquad (12)$$

2) K_i-Bestimmung aus der Voramplitude

Da die relative Konzentrationsänderung $\frac{(\Delta c_A)_1}{c_A}$ beim schnellen Schritt wesentlich einfacher von den Konzentrationen abhängt als $\frac{(\Delta c_A)_2}{c_A}$, wird zunächst versucht, K_i allein aus der Voramplitude zu bestimmen.

Aus Gleichung (3)

$$\frac{(\Delta c_A)_1}{c_A} = \left\{-\frac{(\Delta R)_1}{R} - \frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta \Lambda_o}{\Lambda_o} + \left(\frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda}\right)_\alpha\right\} \frac{1}{\left(1 + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \alpha} \cdot \frac{\alpha}{f_\lambda}\right)} =$$

$$= \frac{(\Delta R)_{1\ \mathrm{korr}}}{R\left(1 + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \alpha} \cdot \frac{\alpha}{f_\lambda}\right)} = \frac{-\Delta K_o \cdot c_A}{1 + 2\, c_A \cdot K_o}$$

erhält man durch Umformen mit $\Delta \ln K_o = -\Delta V_1/RT \cdot \Delta p$ R = Gas-

$$y = - \frac{R\left(1 + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \alpha} \cdot \frac{\alpha}{f_\lambda}\right)(c_A \cdot K_\Sigma) \cdot \Delta p}{(\Delta R)_{1\ korr}\ (RT)} = \frac{(1 + K_i) + 2\ c_A \cdot K_\Sigma}{\Delta V_1} \qquad (13)$$

Trägt man die linke Seite = y gegen 2 c_A K_Σ = x auf, so gilt für den Schnittpunkt der Geraden mit der x-Achse

$$x_o = - (1 + K_i).$$

Aus K_i und K_Σ läßt sich dann K_o berechnen. Wie sich nun jedoch in einem späteren Kapitel zeigt, ist die Bestimmung von

$$\left(1 + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \alpha} \cdot \frac{\alpha}{f_\lambda}\right)$$

nicht zuverlässig. Die Auswertung der Voramplitude führt dann zu Punkten, durch die man keine eindeutige Gerade legen konnte.

Dieser Faktor kürzt sich jedoch heraus, wenn man das Verhältnis $(\Delta c_A)_1/(\Delta c_A)_2$ bildet. Aus diesem Grunde und einiger noch zu erwähnender Vorteile wird im folgenden K_i aus dem Verhältnis der Konzentrationsänderung bestimmt.

3) K_i-Bestimmung aus dem Verhältnis der Konzentrationsänderungen

Das Verhältnis beider Konzentrationsänderungen ergibt mit $K_\Sigma = K_o(1 + K_i)$

$$\frac{(\Delta c_A)_1}{(\Delta c_A)_2} = \frac{1 + 2\ c_A \cdot K_\Sigma}{K_i\ [1 + \Delta V_2/\Delta V_1 (2\ c_A \cdot K_o + 1)]} \qquad (14)$$

ΔV_1 und ΔV_2 sind die partiellen Reaktionsvolumina beim schnellen und langsamen Schritt und haben nach EIGEN und TAMM dasselbe

Vorzeichen. Bei Vernachlässigung des Termes $\Delta V_2/\Delta V_1$ $(2\, c_A \cdot K_o + 1)$ mit $\Delta V_2/\Delta V_1 \sim 0{,}2$ gegen 1 wird K_i um 20 bis 30 % zu groß. K_i läßt sich aus dieser Gleichung berechnen, da alle übrigen Größen bekannt sind oder zumindest abgeschätzt werden können.

4) Amplitudenverhältnis beim Typ AB_3

Legt man für den Elektrolyt AB_3 das Reaktionsschema

$$A^{n+} + B^{m-} \rightleftarrows AH_2OB^{(n-m)+} \rightleftarrows AB^{(n-m)+} \qquad (1)$$

zugrunde, so lautet das Ergebnis für das Amplitudenverhältnis

$$\frac{(\Delta c_A)_1}{(\Delta c_A)_2} = \frac{1 + K_\Sigma (c_A + c_B)}{K_i \{1 + [\Delta V_2/\Delta V_1 (c_A + c_B) K_o + 1]\}} \qquad (15)$$

Wird $c_A + c_B = 2\, c_A$, so erhält man Gleichung (14). Häufig werden die Verhältnisse durch das Auftreten höherer Komplexe, z.B. AB_2 etc., kompliziert.

Ein solcher Komplex bedeutet ein weiteres angekoppeltes Gleichgewicht und muß entsprechend berücksichtigt werden:

$$A + B \rightleftarrows AH_2OB \rightleftarrows AB \rightleftarrows AB_2 \qquad (16)$$

Unter der Annahme, daß das Gleichgewicht $K_{ii} = \frac{[AB_2]}{[AB] \cdot [B]}$ ebenfalls wie K_o schnell eingestellt ist, erfolgt die Berechnung des Amplitudenverhältnisses ähnlich, wie für den vereinfachten Fall mit $C_{AB_2} = 0$.

Für K_i erhält man mit den Näherungen $\Delta K_i = \Delta K_{ii} = 0$ (wodurch K_i um 20 bis 30 % zu groß wird) und einer Reihe vernachlässigter Konzentrationsterme, die für $c \leq \frac{m}{10}$ von geringem Ein-

fluß sind, folgenden Ausdruck:

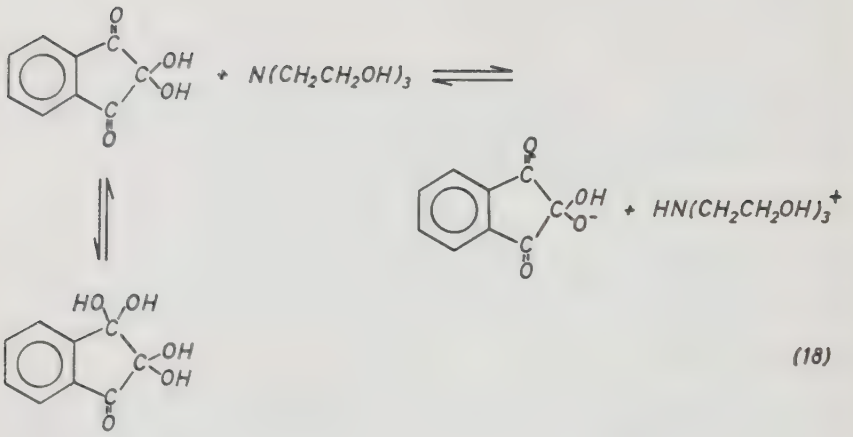
$$K_i = \frac{\{1+(c_A+c_B)K_\Sigma+K_{ii}\cdot c_{AB}(c_B\cdot K_o+2)+K_i\cdot K_o(c_A\cdot 2\cdot c_B+c_B^2+c_B\cdot c_{AB})K_{ii}\}}{\frac{(\Delta R)_{1\ korr}}{(\Delta R)_2}\{1+K_{ii}\cdot c_B(2+c_B\cdot K_o)\}} \quad (17)$$

Dabei ist $(\Delta R)_{1\ korr} = (\Delta R)_1$ - Korrekturterme.
Settzt man $K_{ii} = 0$, so erhält man die bereits früher abgeleitete Formel (15).

5) Die Bestimmung der Hydratationskonstanten des Ninhydrin

Die Kinetik des Ninhydrin wurde mit der Drucksprungmethode ausführlich von STREHLOW und Mitarbeitern[8a)] untersucht. Die zur Auswertung der Messungen notwendige Hydratationskonstante des Ninhydrin wurde mit magnetischer Kernresonanz bestimmt. Hier soll nun versucht werden, die Hydratationskonstante aus dem Amplitudenverhältnis zu bestimmen.

Da das Ninhydrin eine schwache Säure ist (pK = -8,6), liegt außer dem Ninhydrinhydrat auch noch das Ninhydrinanion vor. Die recht kleine Amplitude der langsamen Reaktion, nämlich die Bildung des Ninhydrinhydrats, ist am größten bei einem pH, der dem pK der Säure entspricht. Da nun in diesem pH-Bereich die größten Konzentrationsänderungen auftreten, wurden die Messungen beim pH $\approx$ 8 durchgeführt. Der Meßlösung wurde die ungeladene Base Triäthanolamin (pK = -7,9) hinzugesetzt. Unter diesen Bedingungen lautet das Reaktionsschema:



(18)

oder abgekürzt

$$c_1 + c_2 \rightleftarrows c_3 + c_4$$
$$\updownarrow$$
$$c_5$$

mit c_1 = Ninhydrin, c_2 = Triäthanolamin,

$$K_{a_N} = \frac{[c_3] \cdot [H^+]}{[c_1]}; \quad K_{a_T} = \frac{[c_2] \cdot [H^+]}{[c_4]}; \quad K_D = \frac{K_{a_N}}{K_{a_T}}$$

Bei der Berechnung der Hydratationskonstanten K_{H_2} wird die Tatsache benutzt, daß das Gleichgewicht $K_D = \frac{c_3 \cdot c_4^2}{c_1 \cdot c_2}$ schnell eingestellt ist im Vergleich zur Bildung des Ninhydrinhydrats aus Ninhydrin. Bei Durchführung der Rechnung wird berücksichtigt, daß das partielle Reaktionsvolumen ΔV_1 beim schnellen Schritt groß ist gegenüber dem partiellen Reaktionsvolumen ΔV_2 beim langsamen Schritt. Für K_{H_2} erhält man den Zusammenhang

$$\frac{(\Delta c_3)_1}{(\Delta c_3)_2} = \frac{1 + K_{H_2}}{K_{H_2}} \left\{1 + \frac{c_1 \cdot K_o + c_3 + c_4}{c_2 \cdot K_o}\right\} \qquad (19)$$

Aus dieser Gleichung läßt sich iterativ K_{H_2} ausrechnen.

II. Bestimmung der Korrekturterme

Die Bestimmung der oben genannten Korrekturterme aus Gleichung (3) soll zunächst ganz allgemein am Beispiel des $VOSO_4$ durchgeführt werden.

Die Ermittlung der Korrekturterme wird dabei auf verschiedene Methoden in Angriff genommen:

1) theoretisch mit Hilfe der ONSAGERgleichung.
2) Aus der Messung des Druckkoeffizienten geeigneter vollständig dissoziierter Salze. Sie werden später analog dem KOHLRAUSCH'schen Gesetz für das gesuchte Salz zusammengesetzt.
3) Es ergibt sich die Möglichkeit, durch Differenzmessungen experimentell diese Korrekturterme beim Meßvorgang selbst zu eliminieren.

A. Berechnung der Korrekturterme mit der ONSAGERgleichung

zu 1) Berechnung von $\Delta v/v$, $\Delta\Lambda_o/\Lambda_o$ und $(\Delta f_\lambda/f_\lambda)_\alpha$.
Es wird $\left(\frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda}\right)_\alpha$ mit der ONSAGERgleichung berechnet, $\frac{\Delta v}{v}$ in erster Näherung aus der Kompressibilität des Wassers[9].
Die Größe

$$\frac{\Delta\Lambda_o}{\Lambda_o} = \left(\frac{\partial\Lambda_o}{\partial p}\right)_T \frac{1}{\Lambda_o} \cdot \Delta p + \left(\frac{\partial\Lambda_o}{\partial T}\right)_p \frac{1}{\Lambda_o} \Delta T \qquad (20)$$

wird, da in der Literatur keine Leitfähigkeitsdaten über $VOSO_4$ existieren, in erster Näherung aus der Temperatur- und Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit des $MgSO_4$ abge-

schätzt[9)10)].

Außerdem läßt sich $\Delta\Lambda_o/\Lambda_o$ auf Grund der WALDEN'schen Regel auch über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Viskosität abschätzen. Der beim Drucksprung von p = 50 atm auftretende Temperatursprung beträgt -0,1°C und wird bei den folgenden Berechnungen berücksichtigt.

Für $\Delta v/v$ erhält man bei einem Drucksprung von 50 atm $\Delta v/v = 2{,}5 \cdot 10^{-4}$. $\Delta\Lambda_o/\Lambda_o$ wird nun aus den Leitfähigkeitsdaten bei variiertem Druck und konstanter Temperatur berechnet. Bei einer atm und 18°C ist die molare Leifähigkeit bei unendlicher Verdünnung $\Lambda_o = 220$ und bei 25°C ist $\Lambda_o = 226$. Daraus folgt für einen T-Sprung von 0,1°C $(\Delta\Lambda_o/\Lambda_o)_p = -2{,}5 \cdot 10^{-3}$.

Bei einer konstanten Temperatur von 25°C und 500 atm ist $\Lambda_o = 270$, bei 1 atm 266.

Diese reine Druckänderung von 50 atm bewirkt eine Änderung von

$$(\Delta\Lambda_o/\Lambda_o)_T = -1{,}5 \cdot 10^{-3}$$

Beim Drucksprung insgesamt ergibt sich also die Abschätzung

$$\Delta\Lambda_o/\Lambda_o = -4 \cdot 10^{-3}$$

Aus den Viskositätsänderungen des Wassers bei Druck- und Temperaturvariation von 50 atm und 0,1°C ergibt sich

$$-\frac{\Delta\eta}{\eta} = +\frac{\Delta\Lambda_o}{\Lambda_o} = -2{,}5 \cdot 10^{-3}$$

Dieser Wert stimmt mit dem aus Leitfähigkeitsdaten erhaltenen in der Größenordnung überein, wodurch gezeigt wird, daß für rohe Abschätzungen die WALDEN'sche Regel trotz der

wasserstrukturzerstörenden Wirkung der Ionen auf wäßrige Lösungen angewandt werden kann.

Mit Hilfe der ONSAGERgleichung

$$f_\Lambda = \frac{\Lambda_o}{\alpha \cdot \Lambda_o} = \tag{21}$$

$$1 - \left\{\frac{2{,}801 \cdot 10^6 \cdot Z^+ \cdot Z^-}{3{,}4\ (\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{41{,}25(Z^+ + Z^-)}{\eta \cdot \Lambda_o (\varepsilon T)^{1/2}}\right\}\sqrt{\mu}$$

μ = Ionenstärke, Z^+ und Z^- = Ladung von Kation und Anion, η = Viskosität

wurde $\Delta f_\lambda / f_\lambda$ berechnet.

Aus den nun bekannten Termen $\Delta v/v$, $\Delta\Lambda_o/\Lambda_o$ und $(\Delta f_\lambda / f_\lambda)_{Onsager}$ sowie dem gemessenen $(\Delta R)_1/R$ läßt sich $\left[(\Delta\alpha)_1/\alpha\right]_{Onsager}$ ermitteln (Spalte 5 der Tabelle I). Zur Überprüfung dieser Methode wurde $(\Delta\alpha)_1/\alpha$ außerdem nach folgender Gleichung abgeschätzt:

$$\frac{(\Delta\alpha)_1}{\alpha} = -\frac{1-\alpha}{2-\alpha} \cdot \frac{\Delta V_1}{RT} \cdot \Delta p \tag{22}$$

R = Gaskonstante

Nach EIGEN und TAMM[5] ist das partielle Reaktionsvolumen ΔV_1 für die Bildung des outer-sphere-Komplexes einer Reihe 2-2-wertiger Salze etwa gleich 20 ccm/Mol. Die mit diesem Wert berechneten $(\Delta\alpha)_1/\alpha$ sind in Spalte 6 der folgenden Tabelle I aufgeführt und den Werten $\left[(\Delta\alpha)_1/\alpha\right]_{Onsager}$ für verschiedene Konzentrationen des $VOSO_4$ gegenübergestellt.

Tabelle I

exp. $-\left[\frac{(\Delta R)_1}{R}\right]$	$+\frac{\Delta v}{v}$	$-\frac{\Delta \Lambda_o}{\Lambda_o}$	Onsager $\left[\frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda}\right]$	Onsager $=\left[\frac{(\Delta\alpha)_1}{\alpha}\right]$	$\frac{(\Delta\alpha)_1}{\alpha}$	c
$-1,35\cdot10^{-2}$	$2,5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-3}$	$40\cdot10^{-3}$	$=3\cdot10^{-2}$	$-0,9\cdot10^{-2}$	2m/10
$-1,3\cdot10^{-2}$	$2,5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-3}$	$4,4\cdot10^{-3}$	$=-0,48\cdot10^{-2}$	$-0,85\cdot10^{-2}$	m/10
$-1,26\cdot10^{-2}$	$2,5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-3}$	$1,6\cdot10^{-3}$	$=-0,72\cdot10^{-2}$	$-0,8\cdot10^{-2}$	5m/100
$1,06\cdot10^{-2}$	$2,5\cdot10^{-4}$	$4\cdot10^{-3}$	$0,8\cdot10^{-3}$	$=-0,6\cdot10^{-2}$	$-0,6\cdot10^{-2}$	m/100

Ein Vergleich der $\Delta\alpha/\alpha$-Werte ergibt, daß besonders für hohe Konzentrationen keine Übereinstimmung besteht.

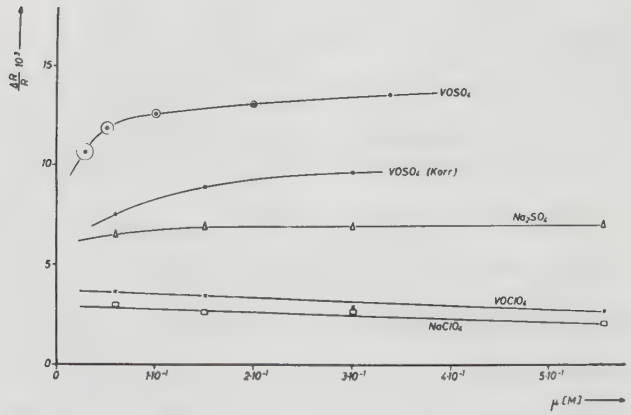
Ergibt sich auch bei dem größenordnungsmäßig richtigen Wert $\Delta V = 20$ ccm/Mol) eine Übereinstimmung der beiden $\Delta\alpha/\alpha$-Werte für sehr geringe Konzentrationen, so zeigen sich doch starke Abweichungen bei hohen Konzentrationen, insbesondere sind die Werte $\left[(\Delta\alpha)_1/\alpha\right]_{Onsager}$ kleiner als $(\Delta\alpha)_1/\alpha$ und werden für 2m/10 sogar positiv (was physikalisch unsinnig ist).

Der Grund für dieses Verhalten des mit der ONSAGERkorrektur berechneten Wertes $\left[(\Delta\alpha)_1/\alpha\right]_{Onsager}$ liegt im folgenden:

Selbst wenn man annimmt, daß $V = 20 \pm 10$ ccm/Mol ist, kann bei $c = 2$m/10 die Diskrepanz in den auf verschiedenen Wegen berechneten $\Delta\alpha/\alpha$-Werten nicht behoben werden. Insbesondere ist auf die Vorzeichenumkehr in $\left[(\Delta\alpha)_1/\alpha\right]_{Onsager}$ bei 2m/10 hinzuweisen, was auf das starke Anwachsen von $(\Delta f_\lambda/f_\lambda)_{Onsager}$ mit der Ionenstärke (vergl. Tab. I) zurück-

zuführen ist. In Wirklichkeit muß jedoch $(\Delta f_\lambda / f_\lambda)_\alpha$ weitgehend konzentrationsunabhängig sein, wie aus den $\Delta R/R$-Werten vollständig dissoziierter Salze hervorgeht (vergl. Abb. 4).

Abb. 4



Relative Widerstandsänderungen verschiedener Salze in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ. Die Kurve $VOSO_4$ (korr) ist die relative Widerstandsänderung des $VOSO_4$ auf Grund rein physikalischer Änderungen

Für die vollständig dissoziierten Salze gilt nämlich:

$$-\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\text{gemessen}} = -\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta \Lambda_o}{\Lambda_o} + \frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda} = \text{const} + \frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda} \qquad (23)$$

Ist der Term $\Delta f_\lambda / f_\lambda$ klein im Vergleich zu const, so kann er ohnehin vernachlässigt werden, ist er jedoch vergleichbar mit const, was eventuell bei höherem c zutrifft, so müßte seine Konzentrationsabhängigkeit sich auf die $\Delta R/R$-Werte der vollständig dissoziierten Salze auswirken.

Dies alles bedeutet, daß die ONSAGERgleichung zur Berechnung von $\Delta f_\lambda / f_\lambda$ für Konzentrationen größer als $5 \cdot 10^{-2}$ überfordert wurde, und man müßte für höhere Konzentrationen mit der erweiterten ONSAGERgleichung (vergl. S. 30) arbeiten.

Wenn nun auch die erweiterte ONSAGERgleichung mit einem den Meßwerten angepaßten a-Parameter von 3 A die μ-Abhängigkeit von f_λ bis c = 2m/10 gut wiedergibt (vergl. Abb. 10), so ist damit noch nicht erwiesen, daß die erweiterte ONSAGERgleichung auch die p- und T-Abhängigkeit richtig beschreibt, da der a-Parameter ja temperatur- und druckabhängig sein wird. Da aus diesem Grunde die ONSAGERgleichung zur Bestimmung der gewünschten Korrekturterme versagen muß, sollte versucht werden, diese Größen experimentell zu gewinnen.

B. Experimentelle Bestimmung der Korrekturterme

zu 2) Da das KOHLRAUSCH'sche Gesetz auch noch für Konzentrationen bis zu 2m/10 auf einige Prozent genau gilt, wenn man die Leitfähigkeiten auf gleiche Ionenstärke bezieht (z.B. $\Lambda_{Na_2SO_4} = 2\,\Lambda_{NaCl} - 2\,\Lambda_{KCl} + \Lambda_{K_2SO_4}$)[9], wurde die Leitfähigkeit des $VOSO_4$ mit vollständig dissoziierten Salzen berechnet.

$$\Lambda_{VOSO_4} = \alpha(\Lambda_{VO(ClO_4)_2} - 2\,\Lambda_{NaClO_4} + \Lambda_{Na_2SO_4}) = \alpha \cdot g(\Lambda_i) \qquad (24)$$

Der Faktor α berücksichtigt die unvollständige Dissoziation des $VOSO_4$.

Die Leitfähigkeitsänderung des $VOSO_4$ bei Druckentspannung beträgt:

$$\Delta\Lambda_{VOSO_4} = \Delta\alpha \cdot g(\Lambda_i) + \alpha \cdot \Delta g(\Lambda_i)$$

Die Meßgröße $(\Delta R/R)_{VOSO_4}$ läßt sich nun folgendermaßen ausdrücken:

$$-\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{VOSO_4} = \left(\frac{\Delta\Lambda}{\Lambda}\right)_{VOSO_4} - \frac{\Delta v}{v} = -\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta g(\Lambda_i)}{g(\Lambda_i)} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha} \qquad (25)$$

Diese Gleichung stimmt mit Gleichung (3) nur näherungsweise überein. Da nämlich $\Delta g(\Lambda_i)/\ g(\Lambda_i) = (\Delta f_\lambda/f_\lambda)_\alpha + \Delta\Lambda_o/\Lambda_o$ gilt, fehlt der bei $\Delta\alpha/\alpha$ stehende Korrekturterm.

Der Korrekturterm $\Delta g(\Lambda_i)/g(\Lambda_i)$, der sich leicht umformen läßt in

$$\frac{\Delta g(\Lambda_i)}{g(\Lambda_i)} =$$

$$\left[\left(\frac{\Delta R}{R}\cdot\Lambda\right)_{VO(ClO_4)_2} - 2\left(\frac{\Delta R}{R}\cdot\Lambda\right)_{NaClO_4} + \left(\frac{\Delta R}{R}\cdot\Lambda\right)_{Na_2SO_4}\right]/g(\Lambda_i) \qquad (26)$$

kann aus den $\Delta R/R$-Werten der vollständig dissoziierten Salze und aus deren Leitfähigkeiten bestimmt werden. Die nach dieser Methode ermittelten Korrekturterme $\{\Delta\Lambda_o/\Lambda_o + (\Delta f_\lambda/f_\lambda)_\alpha\}$ sind in Abb. 4 gegen die Ionenstärke aufgetragen. Es ist die Kurve $VOSO_4$ (korr).

Es zeigt sich jedoch, daß das Verfahren im Falle des $VOSO_4$ deshalb nicht anwendbar ist, da Na_2SO_4 schwache Komplexe bildet und somit die Voraussetzung dieser Methode verletzt. $(\Delta R/R)_{Na_2SO_4}$ enthält infolge der schwachen

Komplexbildung nämlich auch einen $\Delta\alpha/\alpha$-Term, wodurch der im Zähler in Gleichung (26) eingesetzte $\Delta R/R$-Wert um den Faktor 2 bis 3 zu groß wird. Diese Methode scheitert im allgemeinen daran, daß eine Kombination wirklich vollständig dissoziierter Salze schwer zu finden ist.

Daß die im Anhang durchgeführte α-Bestimmung nach $\alpha = \Lambda_{VOSO_4}/g(\Lambda_i)$ möglich ist, beruht darauf, daß das KOHLRAUSCH'sche Gesetz bei höheren Konzentrationen noch auf etwa 10 % stimmt und somit eine α-Bestimmung noch auf 10 % genau ist.

zu 3) Da nun eine Berechnung der Korrekturterme aus Ersatzsalzen beim $VOSO_4$ nicht gelingt, wird aus den $\Delta R/R$-Messungen der vollständig dissoziierten Salze $NaClO_4$ und $VO(ClO_4)_2$ (vgl. Abb. 4) ein Wert für die Korrekturterme abgeschätzt.

Ein Vergleich mit $VO(ClO_4)_2$ liegt nahe, da $VO(ClO_4)_2$ nahezu vollständig dissoziiert ist und dem $VOSO_4$ in seinen physikalischen Eigenschaften sicherlich ähnlich ist.

Die $\Delta R/R$-Daten des $VO(ClO_4)_2$ dürften also für die Korrekturterme des $VOSO_4$ in der richtigen Größenordnung liegen. Da $\Delta R/R$ für $VO(ClO_4)_2$ etwas größer ist als für $NaClO_4$, dürfte $\Delta R/R$ für $VOSO_4$ auch etwas größer sein als für $VO(ClO_4)_2$, d.h. für Korrekturterme des $VOSO_4$, die weitgehend unabhängig von der Konzentration sind, gilt

$$\frac{\Delta v}{v} + \frac{\Delta f_\lambda}{f_\lambda} + \frac{\Delta \Lambda_o}{\Lambda_o} \simeq 4 \cdot 10^{-3}$$

Damit erhalten wir für $(\Delta\alpha/\alpha)_{exp}$ für $VOSO_4$ aus Gleichung (3)

Tabelle II

	2m/10	m/10	5m/100	2m/100	m/100
$\left[\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right]_{exp}$	$0{,}95\cdot10^{-2}$	$0{,}9\cdot10^{-2}$	$0{,}8\cdot10^{-2}$	$0{,}8\cdot10^{-2}$	$0{,}6\cdot10^{-2}$
$\left[\frac{\Delta\alpha}{\alpha}\right]_{ber}$	$0{,}91\cdot10^{-2}$	$0{,}85\cdot10^{-2}$	$0{,}8\cdot10^{-2}$	$0{,}69\cdot10^{-2}$	$0{,}6\cdot10^{-2}$

Diese experimentell bestimmten $(\Delta\alpha/\alpha)_{exp}$ werden wieder mit den nach Gleichung (17) berechneten $(\Delta\alpha/\alpha)_{ber}$ verglichen. Die gute Übereinstimmung der $\Delta\alpha/\alpha$-Werte zeigt, daß mit einem vollständig dissoziierten Elektrolyt, der ähnliche physikalische Eigenschaften hat, die Korrekturterme bestimmt werden können.

Die Auswertung bei Berücksichtigung sämtlicher Korrekturen ergibt für die Gleichgewichtskonstante K_i beim $VOSO_4$

$$K_i = 1{,}9$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von WENDT und STREHLOW[8] gefundenen überein.

Die Bestimmung der Korrekturterme des $VOSO_4$ mit $VO(ClO_4)_2$ erfaßt nicht die in $\Delta f_\lambda/f_\lambda$ enthaltene Abhängigkeit vom Dissoziationsgrad α bzw. der Ionenstärke $\mu = 4\,\alpha\,c_o$.

Mit dem vollständig dissoziierten $VO(ClO_4)_2$ lassen sich eben nur solche Korrekturterme ermitteln, die unabhängig vom Dissoziationsgrad sind.

Die exakte Aufspaltung von $\Delta f_\lambda/f_\lambda$ in die chemischen und physikalischen Korrekturterme infolge von p-, T- und μ-Änderungen läßt sich berechnen auf Grund des funktionalen Zusammenhanges

$$f_\lambda = f_\lambda\{p,T,\mu,\varepsilon(p,T,\mu)\} \tag{27}$$

(Eine η-Abhängigkeit ist in erster Näherung zu vernachlässigen). f_λ nach p, T und μ differenziert, ergibt:

$$\Delta f_\lambda = \underbrace{\frac{\partial f_\lambda}{\partial p}\cdot\Delta p + \frac{\partial f_\lambda}{\partial T}\cdot\Delta T + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \varepsilon}\left\{\frac{d\varepsilon}{dp}\cdot\Delta p + \frac{d\varepsilon}{dT}\cdot\Delta T\right\}}_{\text{physikalische Änderungen}} + \underbrace{\left\{\frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu} + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \varepsilon}\cdot\frac{d\varepsilon}{d\mu}\right\}\Delta\mu}_{\text{chemische Änderungen}} \tag{28}$$

Die Korrekturterme auf Grund physikalischer Änderungen (in Gleichung (28) p- und T-Variationen) wurden bereits für $VOSO_4$ experimentell mit dem vollständig dissoziierten Salz $VO(ClO_4)_2$ bestimmt.

Uns interessiert im folgenden nur der chemische Teil, der sich berechnen läßt:

$$(\Delta f_\lambda)_{p,T} = \left\{\frac{\partial f_\lambda}{\partial \mu} + \frac{\partial f_\lambda}{\partial \varepsilon}\cdot\frac{d\varepsilon}{d\mu}\right\}\cdot\Delta\mu \tag{29}$$

1) graphisch aus der Steigung der Kurve $f_\lambda = f_\lambda(\mu)$,

2) theoretisch nach der erweiterten ONSAGERgleichung mit einem den Messungen angepaßten a-Parameter.

Die Anpassung mit Hilfe des a-Parameter (vgl. Abb. 10) bedeutet, daß beide Verfahren gleichwertig sind.

Beide müssen daher denselben Korrekturfaktor ergeben, da die theoretische Gleichung und die aus experimenteller Daten bestimmte Kurve $f_\lambda(\mu)$ denselben Verlauf haben.

Der in geschweifter Klammer stehende Korrekturfaktor läßt sich also bei Vernachlässigung des sicher kleinen

Terms $(\partial f_\lambda/\partial\varepsilon)_{p,T} \cdot (\partial\varepsilon/\partial\mu)_{c_o}$ aus $\Delta f\lambda/\Delta\mu \sim (\partial f_\lambda/\partial\mu)_{p,T}$ mit der erweiterten ONSAGERgleichung mit einem a-Parameter von 3 A berechnen.

Sie lautet:

$$f_\lambda = \frac{\Lambda_o}{\alpha \cdot \Lambda_o} =$$

$$1 - \left\{\frac{2{,}801\cdot 10^6 \cdot Z^+ \cdot Z^-}{3{,}4(\varepsilon T)^{3/2}} + \frac{41{,}25(Z^+ + Z^-)}{\eta \cdot \Lambda_o (\varepsilon T)^{1/2}}\right\} \frac{\sqrt{\mu}}{1 + 50{,}29 \cdot 3(\varepsilon T)^{-1/2} \cdot \sqrt{\mu}} \qquad (30)$$

Den graphisch ermittelten und außerdem berechneten Korrekturterm $(1 + \partial f_\lambda/\partial\alpha \cdot \alpha/f_\lambda)$ zeigt folgende Tabelle:

Tabelle III

	ONSAGER	ONSAGER (erweitert)	experimentell
cm/10		1 - 0,49	1 - 0,46
8,7 m/100		1 - 0,37	1 - 0,38
5 m/100		1 - 0,28	1 - 0,30
1,2 m/100	1 - 0,25	1 - 0,18	1 - 0,25
0,6 m/100	1 - 0,17		1 - 0,13

Der in der Tabelle aufgeführte Korrekturterm nimmt mit der Konzentration viel zu stark ab. Dies würde bedeuten, daß die chemische Voramplitude $(\Delta\alpha)/\alpha$ bei 2 m/10 bereits zu 50% durch eine entgegengesetzte Änderung von $(\Delta f_\lambda/f_\lambda)_{p,T}$ verkleinert wurde.

Es ist jedoch anzunehmen, daß der Einfluß von $(\Delta f_\lambda/f_\lambda)_{p,T}$ wesentlich geringer ist und somit auch der Korrekturfaktor

bei $(\Delta\alpha)/\alpha$ kleiner ist. Will man K_i allein mit der Gleichung der Voramplitude auswerten, so muß dieser Faktor berücksichtigt werden. Bei der Quotientbildung der Amplituden $(\Delta R)_{1\ Korr}/(\Delta R)_2$ fällt dieser Faktor jedoch wieder heraus, da er im Zähler und Nenner auftritt.

III. Ergebnisse

Für die Auswertung müssen die Konzentrationsänderungen $(\Delta C_A)_1$ und $(\Delta C_A)_2$ für die Bildung des inner-sphere- und outer-sphere-Komplexes ermittelt werden. Führt man nun die Messungen nur mit einer Zelle durch (Vergleichszelle kurzgeschlossen), so sind für die Bestimmung von $(\Delta C_A)_1$ und $(\Delta C_A)_2$ zwei Messungen notwendig. Es wird $\Delta R/R$ der Versuchslösung und $\Delta R/R$ der Vergleichslösung (= Korrekturterme) bestimmt. Aus $(\Delta R)_1/R$ und $(\Delta R/R)_{\text{Korr.terme}}$ erhält man $(\Delta C_A)_1$ und aus der Amplitude der Relaxationskurve $(\Delta C_A)_2$.

Zweckmäßiger ist es jedoch, die 2. Zelle mit einer Vergleichslösung zu benutzen, da dann die physikalischen Widerstandsänderungen bei der Messung weitgehend kompensiert werden. Dadurch ist für die Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse nur eine Messung notwendig. Die Aufnahmen bei Verwendung zweier Zellen sind außerdem störungsfreier, da auch Störungen durch kleine Temperaturschwankungen oder durch Erschütterungen von der Vergleichszelle kompensiert werden.

A. K_i-Bestimmung beim $VOSO_4$

Die Auswertung für $VOSO_4$ erfolgte nach

$$K_i = \frac{1 + 2C_A \cdot K_\Sigma}{(\Delta C_A)_1/(\Delta C_A)_2} = \frac{1 + 2 \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha}}{(\Delta C_A)_1/(\Delta C_A)_2} \qquad (14a)$$

Bei den Messungen am $VOSO_4$ wurde eine zweite Zelle mit $VO(ClO_4)_2$ zur Kompensation der physikalischen Effekte hinzugeschaltet, so

daß neben $(\Delta C_A)_2 = (\Delta R)_2$ auch $(\Delta C_A)_1 = (\Delta R)_{1\ korr}$ direkt aus der Relaxationskurve entnommen werden konnte. Es ergibt sich folgende Tabelle:

Tabelle IV

	$(\Delta C_A)_1/(\Delta C_A)_2$	α	K_i
2 m/10	2,6	0,43	2
m/10	2,0	0,49	2
4 m/100	2,8	0,56	1,2
m/100	1,7	0,68	1,5

K_i (Mittel) = 1,8 ± 0,5

Durch die Vernachlässigung von ΔV_2 wird K_i etwa 20 % zu groß, wenn man annimmt, daß ungefähr gilt

$$\frac{\Delta V_1}{\Delta V_2} \approx \frac{15}{3}$$

Aus τ-Messungen erhielten STREHLOW und WENDT[8] K_i = 2,5 ± 0,5. Die Übereinstimmung beider Werte ist zufriedenstellend.

B. K_i-Bestimmung beim $BeSO_4$

Die Auswertung der $BeSO_4$-Messungen erfolgte, da beim $BeSO_4$ dasselbe Reaktionsschema wie beim $VOSO_4$ vorliegt, wieder nach Gleichung (14a)

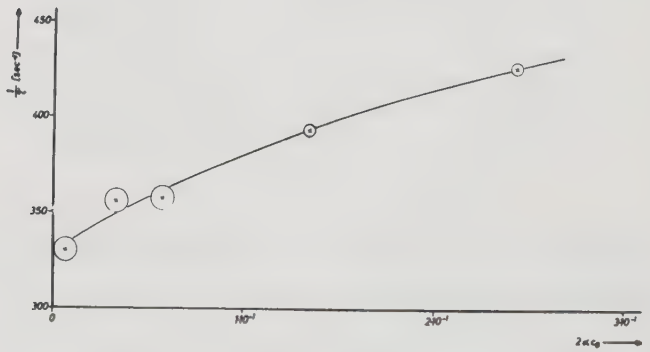
$$K_i = \frac{1 + 2 \cdot \frac{1-\alpha}{\alpha}}{(\Delta C_A)_1/(\Delta C_A)_2} \qquad (14a)$$

Das Amplitudenverhältnis $(\Delta C_A)_1/(\Delta C_A)_2$ ist weitgehend unabhän-

gig von c und gleich 3,8 ± 5%. Man erhält nach dieser Formel für $BeSO_4$ $K_i = 0{,}35$. Bei Berücksichtigung von $\Delta V_2/\Delta V_1 = 0{,}2$ bis 0,3 wird K_i um 10 bis 20% kleiner, d.h. $K_i = 0{,}3 \pm 0{,}1$.

Die K_i-Berechnung beim $BeSO_4$ aus τ-Werten ist recht unsicher, da τ nur schwach von der Konzentration abhängt (vgl. Abb. 5).

Abb. 5



Die reziproke Relaxationszeit $1/\tau$ in Abhängigkeit von der Konzentration $2\alpha c_o$ beim $BeSO_4$

Man erhält einen Wert von ungefähr $K_i \approx 0{,}5 \pm 0{,}2$.

Die Gleichgewichtskonstante k_{32} wurde erneut bei 25°C bestimmt

$$k_{32} = 330 \text{ sec}^{-1}$$

HOFFMANN, STUEHR und YEAGER[11] erhielten für $k_{32} = 400 \text{ sec}^{-1}$, wobei bei ihren Messungen die Konzentrationsabhängigkeit von τ wegen des zu großen Meßfehlers nicht festgestellt werden konnte.

C. K_i-Bestimmung bei $FeCl_3$

Die Kompensation der physikalischen Effekte bei den $FeCl_3$-Messungen erfolgte

1) mit KCl,

2) mit $Fe(ClO_4)_3$.

In erster Näherung wird K_i nach der vereinfachten Formel ($\Delta K_i = \Delta K_{ii} = K_{ii} = 0$)

$$K_i = \frac{1 + (C_A + C_B)K_\Sigma}{(\Delta C_A)_1/(\Delta C_A)_2} \qquad (15)$$

ausgerechnet. Die erhaltenen Werte sind in Spalte 3 und 6 der Tabelle V eingetragen. Die nach der allgemein gültigen Formel (12) mit $K_{ii} = 0$ berechneten K_i-Werte sind in Spalte 4 und 7 der Tabelle V aufgeführt.

Tabelle V

	$FeCl_3$ - KCl			$FeCL_3$ - $Fe(ClO_4)_3$		
	$\frac{(\Delta C_A)_1}{(\Delta C_A)_2}$	K_i (einf.Formel)	K_i	$\frac{(\Delta C_A)_1}{(\Delta C_A)_2}$	K_i (einf.Formel)	K_i
2 m/10	1,3	2,2	0,9	2,6	1,1	0,44
m/10	1,2	1,8	0,85	2,6	0,8	0,45
5 m/100	1,3	1,4	0,8	2,6	0,7	0,4

D. K_{H_2}-Bestimmung beim Ninhydrin

Bei den Ninhydrinmessungen wurden die physikalischen Effekte mit KCl kompensiert. Mit dem Konzentrationsverhältnis

$(\Delta c_3)_1/(\Delta c_3)_2 = 20$, das von Knoche (Dissertation 1965) bestimmt wurde, erhält man $K_{H_2} = 0{,}6 \pm 0{,}2$.

Dieser Wert stimmt mit dem aus magnetischen Kernresonanzmessungen (8a) erhaltenen $K_{H_2} = 0{,}3 \pm 20\,\%$ zufriedenstellend überein.

E. Fehlerdiskussion

Wie Tabelle V zeigt, geht die Wahl des Kompensationssalzes entscheidend in den Endwert ein. Der Übergang von KCl auf $Fe(ClO_4)_3$ ergibt für K_i den Faktor 2. Ebenfalls verdoppelt sich K_i, wenn man $K_{ii} = 0$ setzt.

Die Vernachlässigung von ΔK_i und ΔK_{ii} liefert ein etwa um 10 bis 20 % zu großes K_i. ΔR der Nachamplitude ist auf $\pm$ 5 % genau. Die Konzentrationen sind auf einige Prozent genau. Damit erhält man

$$K_i = 1{,}8 \pm 0{,}5 \quad (VOSO_4)$$
$$K_i = 0{,}7 \pm 0{,}4 \quad (FeCl_3)$$
$$K_i = 0{,}3 \pm 0{,}1 \quad (BeSO_4)$$
$$K_{H_2} = 0{,}6 \pm 0{,}2 \quad \text{(Ninhydrin)}$$

F. Anwendungsbereich der K_i-Bestimmung aus dem Verhältnis der Konzentrationsänderungen und aus τ-Messungen

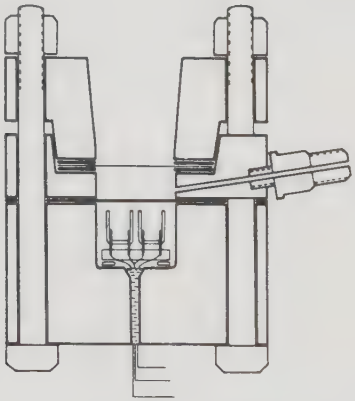
Da die Korrekturterme den $\Delta R/R$-Werten vollständig dissoziierter Salze entsprechen, die im allgemeinen von gleicher Größenordnung und weitgehend konstant sind, bedeutet eine große Voramplitude ein großes $(\Delta\alpha)_1/\alpha$ und somit einen relativ geringen Einfluß der Korrekturterme auf die K_i-Bestimmung. In

diesem Fall läßt sich K_i gut mit der Amplitudenmethode berechnen und ist von der Größenordnung 0,1 bis 1 (z.B. $BeSO_4$). Ein $K_i < 1$ bedeutet eine schwache Konzentrationsabhängigkeit von τ, so daß in diesem Bereich eine K_i-Bestimmung aus τ-Messungen recht ungenau ausfällt. Für $K_i \gg 1$ wird die Voramplitude recht klein, dagegen ist die Konzentrationsabhängigkeit gut meßbar, so daß in diesem Fall K_i besser aus τ-Messungen berechnet wird (z.B. $Fe(SCN)_3$). Beide Methoden zur K_i-Bestimmung ergänzen sich also gut.

IV. Apparativer Aufbau

Da der apparative Aufbau bereits in verschiedenen Arbeiten[12] ausführlich beschrieben wurde, soll er hier nur kurz behandelt werden. Abbildung 6 zeigt den Autoklaven, in dem der Drucksprung erfolgt.

Abb. 6



Autoklav mit Leitfähigkeitszellen

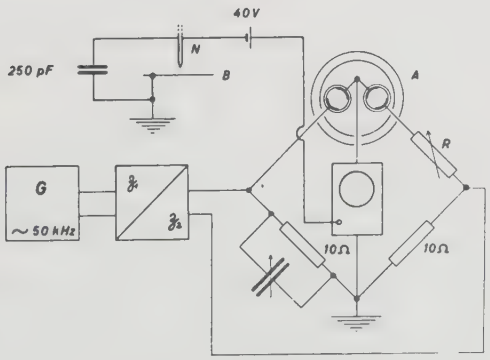
Die zylindrische Druckkammer des Autoklaven hat eine Höhe und einen Durchmesser von 30 mm. In ihr befinden sich, auf einem Kunststoffsockel mit Uhu-plus fest angebracht, zwei Meßzellen, die 1/2 bis 1 ccm Lösung des zu untersuchenden Elektrolyten und des Vergleichselektrolyten aufnehmen können.

Die elektrischen Zuleitungen werden, mit Uhu-plus gut abgedichtet, durch eine durchbohrte Schraube durch den Boden der Druckkammer zu den Zellen geführt. Die Schraube mit den Zuleitungen läßt sich leicht auswechseln, so daß evtl. Schäden in

den elektrischen Zuleitungen schnell behoben werden können.

Die mit Petroleum gefüllte Druckkammer ist mit einer Berstscheibe drucksicher verschlossen. Zwischen der Berstscheibe und den Zellen ist eine Polyäthylenmembran fest eingespannt, so daß die Meßlösung bei Druckspannung nicht aus den Zellen spritzen kann. Für die Messungen wird der Autoklav unter 50 bis 60 atm Druck gesetzt, wobei der Druck auf 2 - 3 % genau auf dem Manometer abgelesen werden kann, das sich zwischen Preßluftbombe und Autoklav befindet. Die Berstscheibe wird durch eine herabfallende Nadelspitze zum Platzen gebracht, die in gegebener Höhe gehalten wird. Infolge des Kontaktes von Nadelspitze und Berstscheibe liegt eine Spannung von 40 V zwischen Triggereingang des Oszillographen und Erde, wodurch der Oszillograph einmalig ausgelenkt wird. Die Widerstandsänderung wird mit einer WHEATSTONE'schen Brücke (vgl. Abb. 7) gemessen, wobei als Nullinstrument der Oszillograph dient.

Abb. 7



Schaltbild der Meßbrücke

Der variable Widerstand zur Einstellung des Nullabgleichs wird in den Brückenzweig geschaltet, in dem sich die Zelle mit Vergleichselektrolyt befindet. (Meßzelle und variabler Widerstand werden nicht in einen Brückenarm geschaltet, um nicht unnötig die Empfindlichkeit zu erniedrigen).

Die Frequenz des Brückenwechselstroms wird am Generator G so eingestellt, daß sie groß gegen die reziproke Relaxationszeit τ ist. Im allgemeinen reichen 50 KHz aus. Da die beiden Festwiderstände nur je 100 Ω betragen, ist ein Impedenzwandler hinter den Generator geschaltet.

V. Anhang

Bestimmung des Dissoziationsgrades α des $VOSO_4$ aus Leitfähigkeitsmessungen

1) Nach DAVIES

In die K_i-Berechnung geht der Dissoziationsgrad $\alpha = C_A/C$ ein, der für $VOSO_4$ folgendermaßen bestimmt wurde:

Es wurden Leitfähigkeitsmessungen an einer Konzentrationsreihe von $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ M bis 10^{-2} M bei 25°C mit 2 kHz durchgeführt.

Die Genauigkeit wird durch die langsam ablaufende Hydrolyse bestimmt. Die Verfälschung der Leitfähigkeit durch Hydrolyse bei kleinen Konzentrationen beträgt ≈ 5%.

Die genauen Daten gibt folgende Tabelle:

Tabelle VI

$C \cdot 10^2$	pH	$C_H \cdot 10^4$	$\frac{(\Lambda \cdot C)_H}{(\Lambda \cdot C)_{VOSO_4}} \cdot 100$
1,3	3,7	2	2,2
0,6	3,75	1,8	3,9
0,3	3,85	1,4	6
0,18	4,0	1	7
0,06	4,3	0,5	10

Der Leitfähigkeitsanteil durch HSO_4-Bildung läßt sich ebenfalls vernachlässigen, da die HSO_4-Konzentration im Vergleich zur SO_4^{2-}-Konzentration gering ist.

Für c = m/10 gilt mit $K_{HSO_4}^{(0)} = 105$

$$\frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}]} = 3 \cdot 10^{-2}$$

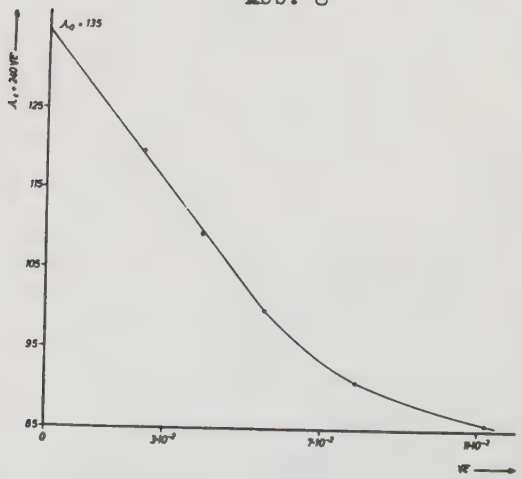
Für 1,25 m/100 erhält man

$$\frac{[HSO_4^-]}{[SO_4^{2-}]} = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$$

Im folgenden wird also Hydrolyse und HSO_4-Bildung vernachlässigt. Durch Extrapolation der Äquivalent-Leitfähigkeiten auf $\sqrt{\mu} = 0$ (vgl. Abb. 8) ergibt sich

$$\Lambda_o \; VOSO_4 = 135$$

Abb. 8

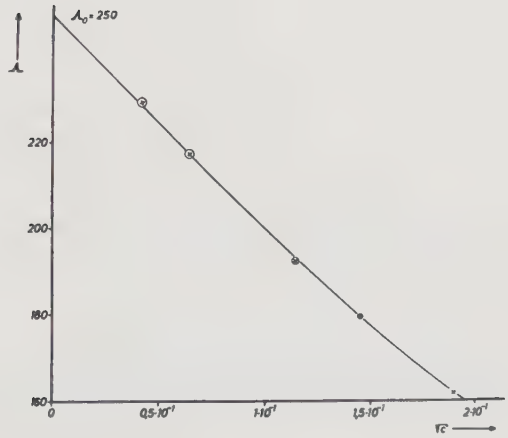


$\Lambda_c + 240\sqrt{c}$ gegen $\sqrt{c}$ aufgetragen

Aus der Extrapolation der $VO(ClO_4)_2$-Leitfähigkeiten (vgl. Abb. 9) erhält man für Λ_o

$$\Lambda_o\ VO(ClO_4)_2 = 125$$

Abb. 9



Molare Leitfähigkeit Λ des $VO(ClO_4)_2$ gegen $\sqrt{c}$ aufgetragen

Aus diesem Wert und mit den Beweglichkeiten des SO_4^{2-} und ClO_4^- bei unendlicher Verdünnung läßt sich nach dem KOHLRAUSCH'schen Gesetz $\Lambda_o\ VOSO_4$ berechnen. Auf diese Weise erhält man

$$\Lambda_o\ VOSO_4^{(berechnet)} = 138$$

Beide Werte stimmen hinreichend gut überein.

Mit $\Lambda_o\ VOSO_4 = 135$ wird iterativ nach DAVIES α bestimmt:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_x} \qquad (31)$$

Dabei ist Λ die gemessene Leitfähigkeit und Λ_x definiert als

$$\Lambda_x = \Lambda_o - 244\sqrt{\mu} \qquad (32)$$

In erster Näherung wird $\alpha = \Lambda/\Lambda_o$ gesetzt.

Die iterativ bestimmten α-Werte und die daraus berechneten $K_\Sigma(c)$-Werte sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII

$c \cdot 10^2$	α	$K_\Sigma(c)$	$K_\Sigma(o)$
1,25	0,66	63	244
0,62	0,71	96	276
0,31	0,78	118	268
0,18	0,85	114	221
0,06	0,92	151	228

Zur Berechnung von $K_\Sigma(o)$ aus $K_\Sigma(c)$ wurde nach DAVIES folgende Formel für Aktivitätskoeffizienten benutzt:

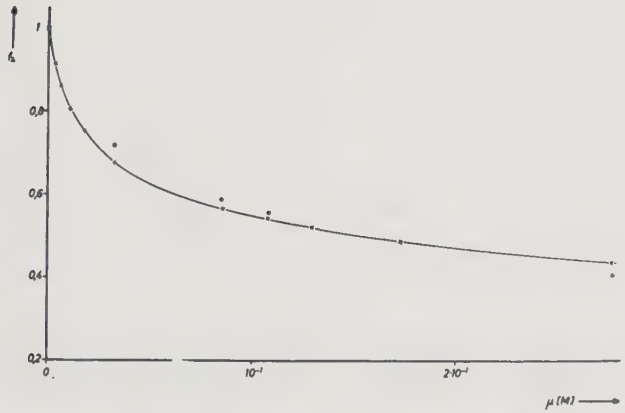
$$f_\pm = \left[\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0{,}2\ \mu\right]^{\frac{1}{2}} \cdot z^+ \cdot z^- \qquad (33)$$

Die so bestimmten $K_\Sigma(o)$-Werte sind in der vierten Spalte der Tabelle VII aufgeführt.

Der Mittelwert $K_\Sigma(o) = 250$ stimmt sehr gut mit dem von STREHLOW und WENDT[8] angegebenen Wert überein.

Die in der Arbeit benötigten α beziehen sich auf $K_\Sigma(o) = 250$. Die so berechneten α sind auch bei höheren Konzentrationen noch realistisch, da die aus diesen α berechneten Λ nach der erweiterten ONSAGERgleichung mit 3 A (vgl. Abb. 10) gut mit den gemessenen Λ übereinstimmen.

Abb. 10



Der Leitfähigkeitskoeffizient f_λ in Abhängigkeit von der Ionenstärke μ

o berechnet mit der erweiterten ONSAGERgleichung

x experimentell bestimmt

2) α-Bestimmung nach dem KOHLRAUSCH'schen Gesetz bei endlichen Konzentrationen

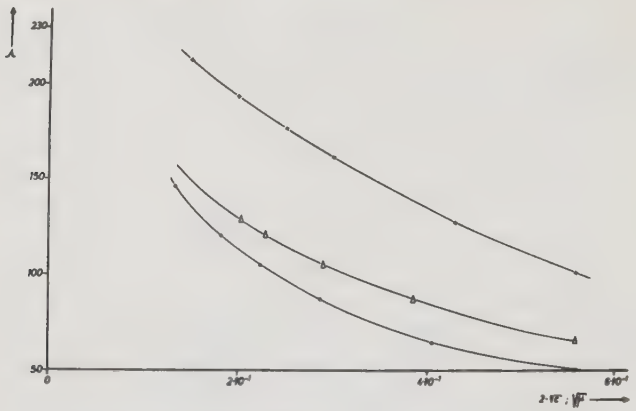
Da wegen der Hydrolyse die Extrapolation der Leitfähigkeit auf $\mu = 0$ nicht leicht ist, wird α zur Sicherheit noch folgendermaßen bestimmt.

Es gilt, wenn man die Leitfähigkeit auf gleiche Ionenstärke bezieht:

$$\alpha = \frac{\Lambda_{VOSO_4}}{\Lambda_{VO(ClO_4)_2} - 2\,\Lambda_{NaClO_4} + \Lambda_{Na_2SO_4}} \qquad (34)$$

α wird iterativ bestimmt, da die Ionenstärke in erster Näherung nur geschätzt werden kann. Mit dem so bestimmten α wird ein genaueres μ errechnet.

Abb. 11



x Leitfähigkeit nach Gleichung (32) berechnet
Δ Leitfähigkeit des $VOSO_4$ gegen $2\sqrt{c}$ aufgetragen
• Leitfähigkeit des $VOSO_4$ gegen $\sqrt{\mu}$ aufgetragen

In Abb. 11 ist die obere Kurve aus den Leitfähigkeiten des $VO(ClO_4)_2$, $NaClO_4$ und Na_2SO_4 berechnet nach

$$\Lambda_{ber} = \Lambda_{VO(ClO_4)_2} - 2\,\Lambda_{NaClO_4} + \Lambda_{Na_2SO_4} \qquad (35)$$

Die mittlere Kurve ist die Leitfähigkeit des $VOSO_4$ bei Annahme vollständiger Dissoziation.

Aus beiden Kurven lassen sich aus den Leitfähigkeiten gleicher Ionenstärke α-Werte erster Näherung berechnen. Mit den α-Werten erhält man eine bessere Kurve für die Leitfähigkeit des $VOSO_4$ in Abhängigkeit von $\sqrt{\mu}$.

Die so iterativ berechneten α-Werte sind in Tabelle VIII angegeben und den mit der DAVIESFORMEL berechneten gegenübergestellt.

Tabelle VIII

C	α (nach DAVIES)	α (nach dieser Methode)
2 m/10	0,43	0,47
m/10	0,49	0,47
5 m/100	0,53	0,51
2 m/100	0,62	0,56
m/100	0,68	0,63

Die Voraussetzung dieser Berechnung ist die vollständige Dissoziation aller im Nenner stehenden Salze. Na_2SO_4 ist jedoch kein hinreichend starker Elektrolyt, so daß diese Methode auch nicht zuverlässiger ist als die DAVIES-Methode. Die nach beiden Methoden ermittelten α-Werte stimmen jedoch auf $\pm$ 5% überein.

Zusammenfassung

Die von STREHLOW und BECKER[12] entwickelte Drucksprungapparatur wird benutzt, um weitere Untersuchungen an den Komplexreaktionen des $VOSO_4$, $BeSO_4$ und $FeCl_3$ durchzuführen.

Die Bildung dieser Kation-Aniono-Komplexe erfolgt nach dem Reaktionsschema:

$$A + B \underset{k_{21}}{\overset{k_{12}}{\rightleftharpoons}} AH_2OB \underset{k_{32}}{\overset{k_{23}}{\rightleftharpoons}} AB$$

Nach Druckentspannung wird in einem schnellen Schritt mit fast diffusionsbedingter Geschwindigkeit der Ligand partiell dehydratisiert und in die zweite Hydratationssphäre des Kations eingelagert. In einem langsamen Schritt, der mit der Relaxationszeit τ abläuft, wird ein Wassermolekül der inneren Hydratationssphäre des Kations gegen den Komplexbildner ausgetauscht.

Bislang wurden nur die Relaxationszeiten τ zur Auswertung herangezogen. Aus der Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau$ läßt sich im allgemeinen die Geschwindigkeitskonstante k_{32}, die Gleichgewichtskonstante

$$K_i = \frac{[AB]}{[AH_2OB]}$$

und eventuell die Geschwindigkeitskonstante k_{23} berechnen.

Bei einer Reihe von Salzen (alle Erdalkalisulfate sowie Aluminiumsulfat), für die $K_i \approx 0{,}1$ gilt, ist jedoch τ praktisch konzentrationsunabhängig und eine K_i-Bestimmung aus τ-Messungen

daher sehr ungenau.

In dieser Arbeit wird erstmalig K_i aus den maximalen Konzentrationsänderungen bestimmt, die sich bei der Bildung der Komplexe AH_2OB und AB (im Englischen als outer-sphere-complex und inner-sphere-complex bezeichnet) ergeben. Es wird gezeigt, daß gerade für kleine K_i ($K_i \leq 1$) dieses Verfahren sehr genau und auch für größere K_i anwendbar ist.

Die Konzentrationsänderungen $(\Delta C_A)_1$ beim schnellen Schritt und $(\Delta C_A)_2$ beim langsamen Schritt werden als Widerstandsänderung gemessen. Die schnelle Widerstandsänderung $(\Delta R)_1$ ist jedoch auch durch eine Reihe physikalischer Anderungen bedingt. Im wesentlichen sind das Variationen des Leitfähigkeitskoeffizienten f_λ, der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung Λ_o, der Viskosität η und des Lösungsvolumens v. Der Einfluß dieser Größen auf $(\Delta R)_1$ wird berücksichtigt und experimentell bestimmt. Es zeigt sich, daß diese physikalischen Widerstandsänderungen bereits weitgehend in einer Vergleichszelle mit einer KCl-Lösung kompensiert werden können. Im allgemeinen ist es jedoch zweckmäßiger, als Vergleichslösung einen physikalisch möglichst ähnlichen Elektrolyten zu wählen, der vollständig dissoziiert ist. Beim $FeCl_3$ wurde als Vergleichslösung außer KCl auch $Fe(ClO_4)_3$ verwendet, beim $VOSO_4$ wurde $VO(ClO_4)_2$ und beim $BeSO_4$ wurde $MgCl_2$ benutzt.

Die in dieser Arbeit erhaltenen K_i-Werte der aufgeführten Komplexreaktionen, sowie die analog bestimmte Hydratationskonstante K_{H_2} des Ninhydrin sind in der folgenden Tabelle zusammen-

gefaßt:

Tabelle IX

	diese Arbeit	aus τ-Messungen	NMR	Ultra-schall
$BeSO_4$	$0,3 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,2$		$\sim 0,1$
$VOSO_4$	$1,8 \pm 0,5$	$2,5 \pm 0,5$		
$FeCl_3$	$0,7 \pm 0,4$	$1,0 \pm 0,3$		
Ninhydrin	$0,6 \pm 0,2$		$0,31 \pm 0,04$	

Die Übereinstimmung mit den K_i-Werten, die mit anderen Methoden erhalten wurden, ist zufriedenstellend.

Die bislang gemessenen Relaxationszeiten τ konnten für $VOSO_4$ und $FeCl_3$ bestätigt werden und ließen sich statt auf ± 10 % jetzt auf ± 5 % genau bestimmen. Die größere Genauigkeit ist auf besonders gut verarbeitete Meßzellen zurückzuführen.

Das so erreichte Auflösungsvermögen gestattete es, eine Konzentrationsabhängigkeit von τ für $BeSO_4$ zu messen, die bislang nicht gefunden wurde[11].

Dabei ergab sich aus der Konzentrationsabhängigkeit von $1/\tau$ für k_{32}

$$k_{32} = 330 \text{ sec}^{-1}$$

und für K_i

$$K_i = 0,5 \pm 0,2$$

Im Anhang dieser Arbeit wird die Komplexkonstante des $VOSO_4$

$$K_\Sigma = \frac{[VOH_2OSO_4] + [VOSO_4]}{[VO][SO_4]}$$

aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmt.

Man erhält

$$K_{\Sigma}(\mu=0) = 250\ M^{-1}$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem von STREHLOW und WENDT[8] gefundenen überein.

Literatur

1) H. HARTRIDGE and F.J. ROUGHTON, Proc. Royal Soc. A 376 (1923).

2) z.B. H. STREHLOW, in Technique of Organic Chemistry VIII/II, 799 (1963), New York and London, Herausgeber A. WEISSBERGER.

3) z.B. G. PORTER, ibid. Seite 1055.

4) z.B. M. EIGEN u. L. de MAEYER, ibid. Seite 895.

5) M. EIGEN u. K. TAMM Z. Elektrochem. 66, 93 (1962).
66, 107 (1962).

6) N. FOGEL, J. MING YEN TAI and J. YARBOROUGH, JACS 84, 1145 (1962).

7) H. STREHLOW u. H. WENDT, Z. Elektrochem. 66, 228 (1962).

8) H. STREHLOW u. H. WENDT, Inorganic Chemistry 2, 6 (1963).

8a) W. KNOCHE, M.-L. AHRENS, H. WENDT u. H. STREHLOW, Coll. Czech. Chem. (im Druck).

9) Landolt-Börnstein.

10) F.H. FISCHER, J. Phys. Chem. 66, 1607 (1962).

11) H. HOFFMANN, J. STUEHR and E. YEAGER, Technical Report 27, Office of Naval Research (1964).

12) H. STREHLOW u. M. BECKER, Z. Elektrochem. 63, 457 (1959).

Lebenslauf

Am 15. April 1937 wurde ich, Gerold KÖHLER, als Sohn des Lehrers Karl KÖHLER und seiner Ehefrau Emma, geb. MEYER, in Volkmarshausen, Kreis Hann.-Münden, geboren. Nach dem Besuch der Volksschule wurde ich 1948 in das neusprachliche und mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium in Hann.-Münden aufgenommen, wo ich 1957 das Reifezeugnis erhielt.

Im Sommersemester 1957 begann ich an der Georg-August-Universität in Göttingen, die ich während meines ganzen Studiums besuchte, mit dem Physikstudium. Im November 1959 bestand ich die Diplomvorprüfung für Physiker. Meine Diplomarbeit "Eine neuartige polarographische Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Geschwindigkeitskonstanten" fertigte ich am Max-Planck-Institut für physikalische Chemie unter Leitung von Prof. Dr. H. STREHLOW und Dr. M. BECKER an. Die Diplomprüfung legte ich zu Beginn des Wintersemesters 1962/63 ab.

Während meines Studiums belegte ich Vorlesungen und Übungen insbesondere bei den Herren Professoren FLAMMERSFELD, GLEMSER, HILSCH, JOST, KLINGENBERG, LÜDERS, MAYER, RICHERT, STREHLOW und C. WAGNER.

Die vorliegende Arbeit wurde unter Leitung von Professor Dr. H. STREHLOW und Dr. H. WENDT durchgeführt.